

**SÍNTESIS DE DIPERIODATOARGENTATO (III) PARA LA OBTENCIÓN DE
ÁCIDO XILÁRICO A PARTIR DE XILITOL EN MEDIO ALCALINO**

FELIPE PANIAGUA FERNÁNDEZ

Universidad ICESI

Facultad de Ciencias Naturales, Departamento de Ciencias Químicas

Valle del Cauca, Santiago de Cali

2017

**SÍNTESIS DE DIPERIODATOARGENTATO (III) PARA LA OBTENCIÓN DE
ÁCIDO XILÁRICO A PARTIR DE XILITOL EN MEDIO ALCALINO**

Felipe Paniagua Fernández

Proyecto de Grado II

Tutor:

Giovanni Rojas Ph.D.

Universidad ICESI

Facultad de Ciencias Naturales, Departamento de Ciencias Químicas

Valle del Cauca, Santiago de Cali

2017



APROBADO POR:

**Carlos Alberto Arango M., Ph.D.
Evaluador**

**Giovanni Rojas J., Ph.D.
Tutor del Proyecto.**

AGRADECIMIENTOS

Primero que nada, agradezco a mis hermanas Jenny y Johana Villarraga quienes fueron razón, impulso y fuente de apoyo a lo largo de mi carrera y de mi vida. A mi tutor Giovanni Rojas, por todo su conocimiento, apoyo y tolerancia en la elaboración de este proyecto y en los diferentes cursos tomados con él. A mis compañeros, amigos y colegas quienes me brindaron su apoyo y me permitieron la correcta realización de este proyecto. A la Universidad Icesi y profesores por todo el conocimiento y espacios brindados a lo largo de mi carrera que me permitieron llegar hasta aquí.

Por último, este trabajo es dedicado a mi madre, Gloria Miriam Fernández.... El motor de mi vida.

TABLA DE CONTENIDO

1	Resumen del Proyecto	6
2	Descripción del Proyecto	7
2.1	Planteamiento y Justificación	7
2.2	Marco Teórico	8
2.3	Objetivos	11
2.3.1	Objetivo General	11
2.3.2	Objetivos Específicos	11
2.4	Metodología	12
2.4.1	Síntesis de diperiodatoargentato (III) (DPA).....	12
2.4.2	Síntesis propuesta para la obtención de ácido xilárico a partir de xilitol utilizando DPA en medio básico	13
2.4.3	Purificación del ácido xilárico del crudo de reacción	13
2.4.4	Caracterización del ácido xilárico	14
2.5	Resultados y Discusión	15
2.5.1	Síntesis y Caracterización de DPA.....	15
2.5.2	Metodología propuesta para la síntesis de AX a partir de Xyl utilizando DPA 25	
2.6	Conclusiones	27
2.7	Recomendaciones	28
2.8	Referencias	29

LISTA DE FIGURAS Y ESQUEMAS

Figura 1. Xilitol	8
Figura 2. Ácido xilárico	8
Figura 3. Algunas especies producidas de DPA obtenidas <i>in-situ</i> y reportadas por Atkinson y Cohen. M: Na ⁺ o NH ₄ ⁺	16
Figura 4. Parámetro de desdoblamiento del Ag ³⁺ para el complejo d8 diperiodatoargentato (III) cuadrado-planar en un campo alto. Δ_{sp} : total splitting parameter. Adaptado y modificado de Atkins (2010) y Balikungeri (1978).	17
Figura 5. Complejo cuadrado-planar con simetría D _{4h} . Tomado de Atkins (2010) <i>et al.</i> , pp 205.	18
Figura 6. Niveles electrónicos de energía de los diferentes enlaces. Tomado de Skoog (2001) pp. 369.	19
Figura 7. Espectro UV del diperiodatoargentato (III) y sus dos transiciones electrónicas.....	19
Figura 8. Primera derivada del espectro UV de diperiodatoargentato (III) mostrando los picos de mayor variación.....	20
Figura 9. Espectro IR del diperiodatoargentato (III).	23
Esquema 1. Semi-reacciones para la obtención de DPA: eliminación del amonio (1), formación de orto-peryodato (2) y su equilibrio en alkali (3), síntesis de plata (III) (4) y su posterior acomplejamiento por ligandos orto-periódicos (5).	22
Esquema 2. Reacciones secundarias del persulfato según Huang <i>et al.</i> X: moléculas orgánicas.	24
Esquema 3. Síntesis a partir de xilitol de un derivado: monocarboxílico propuesto por Gowda J. (11) y dicarboxílico propuesto en este trabajo (12).....	25
Esquema 4. Algunos productos secundarios de oxidación del xilitol y de similar polaridad: alquenos, aldehídos, ácidos de cadena corta o cetonas.....	26

1 Resumen del Proyecto

El xilitol es una molécula proveniente de la reducción de la xilosa y que puede ser obtenida de los procesos sucroalcoholeros de la caña de azúcar. Por otra parte, el ácido xilárico es un ácido carboxílico con propiedades poliméricas aún no estudiadas ni reportadas, el cual podría ser obtenido a partir de una oxidación del xilitol. Así, este proyecto busca concretar una ruta entre el xilitol y su derivado monomérico-carboxílico (ácido xilárico) para que en trabajos posteriores a este, se sintetice y se realicen estudios poliméricos con una variedad de alcoholes detallando propiedades biodegradables y biocompatibles.

Para la realización de esta ruta sintética se implementará una metodología que incorpora el diperiodatoargentato (III) como agente oxidante. Las condiciones de reacción (temperatura, pH y fuerza iónica) serán propuestos de modo que se pueda lograr la oxidación. El crudo de reacción se tratará con 1-butanol que permita la esterificación del ácido carboxílico del medio para ser separado con un solvente apolar de los sub-productos. Por último, una columna cromatográfica permite la purificación del éster del ácido xilárico para ser caracterizado vía espectroscópica.

El desarrollo de este trabajo permite aportar al conocimiento en la síntesis de diperiodatoargentato (III) junto con las condiciones de reacción para sintetizar el ácido xilárico. Sentar estas bases de oxidación permitirá realizar una polimerización controlada sobre el ácido xilárico, y detallar las propiedades de biocompatibilidad.

Por último, se espera obtener el diperiodatoargentato (III) caracterizado y las condiciones de reacción para la oxidación del xilitol. Ambas permitirán a diversos grupos de investigación a lo largo de la región, una futura discusión sobre este trabajo de manera que se optimice el método y convertirlo en una forma eficiente, y quizá escalable, para obtener el ácido xilárico a partir de xilitol o incluso xilosa.

Palabras claves: xilitol, xilosa, ácido xilárico, oxidación selectiva, diperiodatoargentato (III), complejo de transición.

2 Descripción del Proyecto

2.1 Planteamiento y Justificación

La caña de azúcar es una de las fuentes de ingreso más importante para la región del Valle del Cauca. Actualmente produce aproximadamente 22 millones toneladas al año, colocándola entre los principales exportadores de materia prima a base de caña como lo son el bioetanol y moléculas derivadas de la fermentación. El bagazo de caña resulta ser un desecho altamente rico en moléculas con alto potencial comercial como la xilosa. El xilitol por ejemplo, se obtiene a partir de la reducción de la xilosa. Con intención de buscar alternativas para dar un valor adicional al bagazo, constantemente se investigan metodologías que permitan obtener derivados o intermediarios útiles en el área de materiales renovables (Ikeuchi, Azuma, Kato, & Ooshima, 1999).

En las últimas décadas, debido al daño ambiental producido por materiales de origen fósil, se buscan alternativas renovables, biodegradables y sostenibles, que permitan remplazar tecnologías poco eficientes y contaminantes. Trabajos relacionados con la extracción y cuantificación de ácidos orgánicos obtenidos de la caña de azúcar como el *ácido trans-aconítico* (Montoya, Londono, Cortes, & Izquierdo, 2014) han sido realizados junto con la obtención de materiales poliméricos a partir del usando química verde en conjunto con diversos alcoholes (Delgado Córdoba, 2015), con el objetivo de estudiar el comportamiento polimérico de moléculas obtenidas de forma natural.

Del mismo modo que con el ácido aconítico, es importante generar un estudio similar de las propiedades poliméricas del ácido xilárico, el cual se propone sintetizar en este estudio a través de una transformación al xilitol usando diperiodatoargentato (III). Generando de manera indirecta un valor agregado al bagazo en caso de que exista la posibilidad de encontrar un material proveniente del ácido. En consecuencia, este proyecto busca proponer una metodología química que permita la oxidación selectiva del xilitol, con el fin de contribuir una ruta sintética para obtener un monómero funcionalizado como lo es el ácido xilárico. Este sería el primer paso para lograr sintetizar un polímero por condensación cuyos componentes sean netamente a partir de la caña cultivada en la región del Valle del Cauca.

2.2 Marco Teórico

El xilitol o 1,2,3,4,5-pentahidroxipentanol (figura 1.), es un polialcohol o carbohidrato hidrogenado de 5 carbonos que se encuentra naturalmente en frutas, legumbres, vegetales, y hongos (Vallejos *et al.*, 2016). Industrialmente, es un derivado obtenido de la reducción de la D-xilosa mediante procesos microbiológicos, e.g. usando biomasa fotosintética (Chen, Jiang, Chen, & Qin, 2010) o utilizando microorganismos como *Enterobacter liquefaciens* o *Gluconobacter oxydans* (Rafiqul & Sakinah, 2013). Generalmente su producción parte del bagazo de caña el cual, mediante un proceso fermentativo adicional, se sintetiza el xilitol. El bagazo es fuente importante y renovable de xilanos (25% a 32% usualmente) de bajo costo y fácil obtención (Vallejos *et al.*, 2016) por lo que encontrar aplicaciones a tales moléculas lleva a un beneficio económico para el Valle del Cauca.

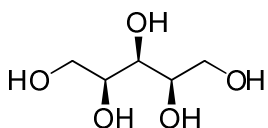


Figura 1. Xilitol

El xilitol ha recibido bastante atención debido a sus múltiples aplicaciones. Por ejemplo, por sus propiedades edulcorantes ideales para pacientes con diabetes (Rehman, Nadeem, Ahmad, & Mushtaq, 2013), su uso contra el decaimiento dental (Mäkinen, 1979) y en diversos sectores farmacéuticos y en la industria cosmética. Por estas aplicaciones, perfiles electroquímicos han sido creados en búsqueda de sentar mecanismos para su cuantificación y detección mediante biosensores (Lourenço *et al.*, 2014). Sin embargo, muy pocas metodologías han sido desarrolladas para su oxidación selectiva y modificaciones químicas que permitan la obtención de algún derivado. El ácido xilárico (Figura 2) o ácido 2,3,4-trihidroxipentanoico (AX), es un posible derivado del xilitol cuyas propiedades aún no han sido completamente investigadas y pocas metodologías han sido implementadas para su elaboración. Actualmente el ácido se produce a partir de la degradación oxidativa del ácido 5-cetoglucónico en medio alcalino usando oxígeno (Fleche, 1962).

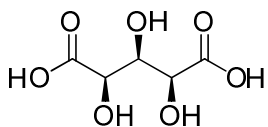


Figura 2. Ácido xilárico

Recientemente, se han revelado estudios electroquímicos de oxidación del xilitol que muestran un intermediario carbonílico usando electrodos PSC (*platinum single cristal*) (J. P F Matos *et al.*, 2007); BDD (*boron doped diamond*) (Lourenço *et al.*, 2014); Pt (111) en medio ácido (João P.F. Matos, Proença, Lopes, & Fonseca, 2004) y Pt en medio alcalino (Matsuoka *et al.*, 2002). También se realizó un trabajo en la Universidad Icesi utilizando una combinación de TEMPO/NaClO, revelando la producción del ácido en conjunto con diversos subproductos de difícil separación (Lombo Dorado, 2016). Estos resultados sugieren la susceptibilidad del xilitol a fragmentarse cuando interactúa con un agente oxidante incluso cuando los métodos electroquímicos son considerados selectivos, específicos y relativamente suaves comparado con agentes químicos comunes. De aquí que pocas metodologías químicas hayan sido desarrolladas debido a sus propiedades relacionadas a la estructura.

Comúnmente en química orgánica se desarrollan a diario diversos sistemas y agentes oxidantes para moléculas orgánicas hidroxiladas. Reactivos como CrO₃ (Zhao *et al.*, 1998), catalizadores de Cu en complejos (Marko, Giles, Tsukazaki, Brown, & Urch, 1996) o N-bromosucinamida (NBS) (Venkatasubramanian & Thiagarajan, 1969), son algunos de los tantos arreglos químicos que permiten la oxidación de moléculas orgánicas. Sin embargo, por ser altamente polar y tener una alta solubilidad en solventes polares (Wang, Li, Li, & Su, 2007), los métodos usuales deben ser modificados al xilitol de manera que el sistema oxidante presenta disminución en su efectividad. Así, es un reto elegir un sistema oxidante que pueda ser acoplado al xilitol para una oxidación selectiva y la obtención del AX sin disminuir la eficacia, obteniendo rendimientos altos y sin una posible fragmentación. Determinar dicha metodología para la obtención del AX a partir del xilitol podría generar un valor adicional a la caña de azúcar. Además, debido a la estructura del ácido, podría ser usado como un monómero en una reacción de polimerización controlada vía condensación, donde el material resultante podría ser biodegradable y renovable.

Se ha encontrado que el diperiodatoargentato (III) o DPA es un compuesto de transición con alto potencial de reducción (1.74V) que ha sido utilizado en diversas reacciones químicas. Es usado para la determinación de cinéticas por sus características opto–electrónicas en UV-Vis (Kumar & Kumar, 1999; Kumar, Kumar, & Ramamurthy, 1999; Kumar, Vaishali, & Ramamurthy, 2000). Gowda *et al* (2012) reporta la oxidación selectiva para uno de los hidroxilos del xilitol junto con la cinética

y el orden de reacción (Gowda & Nandibewoor, 2012). Sin embargo, el ácido xilárico podría ser sintetizado mediante una segunda oxidación.

Así, el objetivo de este trabajo es sintetizar el DPA y proponer una metodología que permita la obtención de ácido xilárico a partir del xilitol utilizando el DPA en medio alcalino.

2.3 Objetivos

2.3.1 Objetivo General

Sintetizar diperiodatoargentato (III) para ser utilizado en una reacción de oxidación selectiva del xilitol para obtener ácido xilárico.

2.3.2 Objetivos Específicos

1. Sintetizar diperiodatoargentato (III).
2. Caracterizar el diperiodatoargentato (III) obtenido mediante espectroscopía UV e infrarroja.
3. Proponer una metodología para la síntesis de AX a partir de xilitol usando DPA en medio básico.

2.4 Metodología

Generalidades

El xilitol, sales y solventes orgánicos que se trabajarán durante el desarrollo de este proyecto son obtenidos a través de Sigma-Aldrich®, mientras que las membranas PVDF (Polivinildifluoruro) son obtenidas a través de Merck–Millipore®. Los análisis de infrarrojo (IR) serán llevados a cabo en un equipo Thermoscientific™ modelo *Nicolet 6500*. Análisis Ultravioleta serán llevados a cabo en un equipo Synergy™ H1 Hybrid Muti–Mode Reader.

2.4.1 Síntesis de diperiodatoargentato (III) (DPA)

La síntesis del complejo se llevará a cabo siguiendo el procedimiento general descrito previamente por Balikungeri *et al.* (Balikungeri, Pelletier, & Monnier, 1977) y Gowda *et al.* (Gowda & Nandibewoor, 2012). Cohen *et al.*, también será utilizado sin embargo ellos reportan equivocadamente la síntesis a partir de yodato de potasio (KIO_3) en lugar de meta–periyodato (IO_4^-) (Cohen & Atkinson, 1964).

Soluciones de KOH (17.46 g), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (6 g), NaIO_4 (6.84 g) y AgNO_3 (2.72 g), son mezcladas en un balón de fondo plano con agitación y reflujo a 100°C . Cada reactivo se disuelve por aparte en una cantidad de agua destilada tipo I tal que se tenga un volumen total de 200 mL. Es importante el orden de adición. Luego de 30 a 45 minutos de reflujo, y con la aparición de una espuma naranja–roja oscura, la mezcla se enfría a temperatura ambiente y se filtra a vacío utilizando un equipo de filtración de solvente con membranas PVDF de 0.45 mm. Por la reactividad del compuesto, cada material de vidrio se purga con una mezcla de HNO_3 al 1%, acetona y agua tipo I. El filtrado se enfría en un baño de hielo para la formación de los sólidos de sulfato. La solución se filtra de 7 a 8 veces en frío para retirar los sólidos oscuros. A medida que se realizan las filtraciones, la solución pasa de un color rojo–naranja oscuro a claro y es indicador de haber eliminado los subproductos de la solución. Para aislar el sólido DPA, se adiciona entre 15 y 25 g de NaOH macerados y por porciones de 5 g, y se deja de 30 a 48 horas a 4°C . Conforme avanza el tiempo, la solución se torna amarilla y aparece precipitado color naranja–rojo. Se filtra y se recogen las membranas aún húmedas en un desecador acoplado con una bomba de vacío por 24 horas. Se separan los sólidos de la membrana con cuidado, se pesa y se almacena a atmósfera inerte.

La especie reactiva del complejo es caracterizada mediante su espectro UV, el cual debe exhibir 2 bandas entre 244–255 nm y 360–363 nm. Estas bandas son reportadas en estudios previos realizados para la síntesis del complejo (Cohen & Atkinson, 1964; Gowda & Nandibewoor, 2012; Kumar & Kumar, 1999; Kumar, Kumar, & Ramamurthy, 1999; Kumar, Vaishali, & Ramamurthy, 2000; Balikungeri, Pelletier, & Monnier, 1977). Un análisis de vibraciones infrarrojas permite confirmar la existencia de los ligandos alrededor de la especie activa de Ag^{3+} , mientras que una valoración argentométrica con HCl 0.01M permite cuantificar el porcentaje de plata presente en los sólidos naranjas.

2.4.2 Síntesis propuesta para la obtención de ácido xilárico a partir de xilitol utilizando DPA en medio básico

Para la síntesis de AX son necesarios 2 ensayos. En cada uno se modificará la relación estequiométrica de DPA:Xyl mientras que las condiciones de temperatura (308K), pH (12.60), fuerza iónica (0.06M) y tiempo (150 minutos) se mantiene constante. La relación estequiométrica DPA:Xyl será 4:1 y 2:1.

A una solución de 0.06 M de nitrato de potasio en agua, se adiciona KOH para producir un pH de 12.60 junto con una cantidad de xilitol. La mezcla se calienta a reflujo y agitación magnética mientras se adiciona DPA diluido previamente, durante 150 minutos. La desaparición del color naranja del reactivo indica la aparición de producto. Por último, la existencia de AX en el crudo de reacción se confirma por espectroscopia infrarroja.

2.4.3 Purificación del ácido xilárico del crudo de reacción

Anteriormente, se han reportado trabajos donde los productos de oxidación del xilitol son de difícil separación por TLC (Lombo Dorado, 2016). Aprovechando la propiedad del AX, una esterificación usando un alcohol de cadena larga como 1-butanol, reflujo y pH 3, permitirá separar los productos carboxílicos usando diclorometano (solvente apolar). Seguido por un análisis de combinación de solventes en TLC, una cromatografía en columna permite purificar el éster de AX de los crudos de reacción.

2.4.4 Caracterización del ácido xilárico

Obtenido el producto puro de los crudos de reacción, un análisis de espectrometría de masas, IR, y RMN de ^1H y ^{13}C permitirá elucidar la estructura del ácido xilárico esterificado.

2.5 Resultados y Discusión

2.5.1 Síntesis y Caracterización de DPA

Los complejos de coordinación son moléculas que poseen un metal rodeado de ligandos. Usualmente los ligandos y los metales son de diferente naturaleza y así le confieren al complejo diversas propiedades. Los ligandos son especies o moléculas que poseen electrones no enlazantes que permiten *coordinar* al metal que se encuentra en el medio. Los metales pueden ser ácidos o bases de Lewis, de manera que el complejo es una relación aceptor–donador de electrones que permite, por interacciones electrostáticas, generar una estructura estable en medio acuoso o en un sólido cristalino. Una característica importante de los complejos de coordinación es su geometría. Dependiendo de esta así mismo se re–arreglan los átomos en el espacio y le confieren a los complejos propiedades colorimétricas, opto–electrónicas, diamagnetismo o paramagnetismo, además del número de ligandos que puede llegar a aceptar un metal (número de coordinación) (Atkins, Overton, Rourke, Weller, Armstrong, 2010, p. 199).

El DPA o diperiodatoargentato (III) (figura 3) es un complejo de coordinación que posee un Ag^{3+} estabilizado por dos ligandos bidentados de orto–periodato (IO_6^{5-}) y una esfera de hidratación de aproximadamente de 12 a 16 H_2O (Cohen & Atkinson, 1964). Los metales del grupo 11 como Ag^+ , el cual posee una configuración electrónica $[\text{Kr}]5s^14d^9$, presentan un bajo número de coordinación y se acomodan en una forma lineal del tipo L–M–L (ligando–metal–ligando). Un ejemplo es la especie $[\text{AgCl}_2]^-$, la cual se encuentra en solución y es la forma en como se disuelve parcialmente una solución de cloruro de plata al añadir altas concentraciones de Cl^- (Atkins, Overton, Rourke, Weller, Armstrong, 2010, p. 204). Sin embargo, en estudios previos se ha determinado que el diperiodatoargentato (III) es un compuesto diamagnético que tiene 8 electrones en su capa más externa (Cohen & Atkinson, 1964) con una configuración electrónica de $[\text{Kr}]4d^8$ y spin bajo ($S=0$) (Balikungeri & Pelletier, 1978).

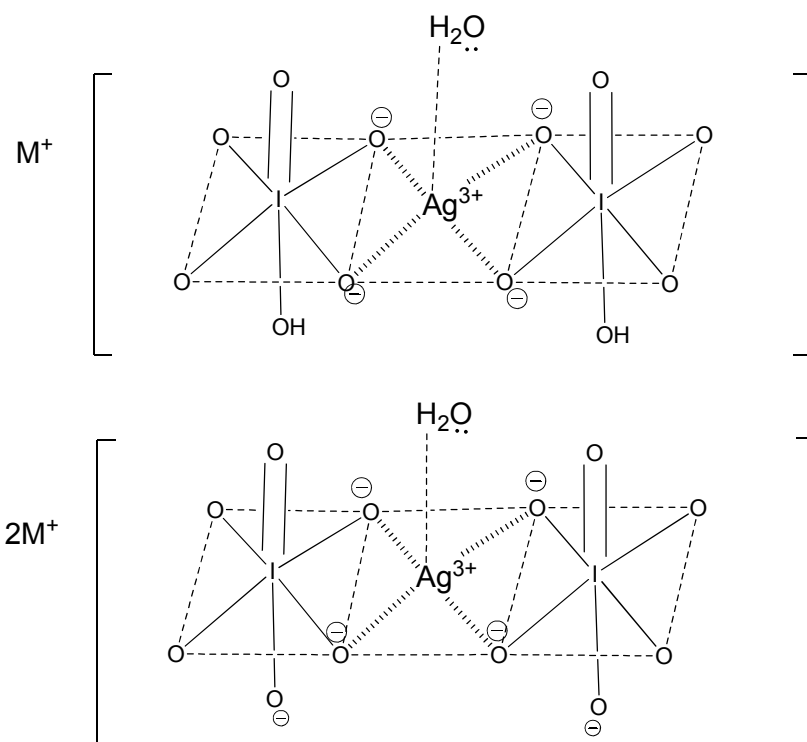


Figura 3. Algunas especies producidas de DPA obtenidas in-situ y reportadas por Atkinson y Cohen. **M:** Na^+ o NH_4^+

En teoría del campo cristalino, los ligandos son modelados como un punto de carga negativa que repele los electrones de los orbitales d del metal central y que como resultado lleva en su desdoblamiento en diferentes grupos que poseen una energía asociada (Atkins, Overton, Rourke, Weller, Armstrong, 2010, p. 473). El parámetro de desdoblamiento de campo ligando (Δ_0) es la brecha (o *gap*) que existe entre dos grupos de orbitales e indican la energía necesaria para un electrón pasar del HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) al LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Una configuración d^8 produce un spin bajo si el parámetro Δ_0 es lo suficientemente alto para que los electrones del orbital $d_{x^2-y^2}$ (figura 4) se queden en su nivel energético y no “salten” formando especies desapareadas que induzcan paramagnetismo. A los ligandos que producen un parámetro de desdoblamiento alto y aumentan la energía de transición se les denomina ligandos de *campo alto* (Atkins, Overton, Rourke, Weller, Armstrong, 2010, p. 475). Usualmente, las moléculas de campo alto son ligandos que coordinan por un átomo pequeño como nitrógeno, oxígeno y carbono, con electrones localizados. De aquí, se propone, por la

polaridad, distancia del enlace I – O⁻ y resultados en el acomplejamiento con Ag³⁺ que el orto-peryodato debe ser un ligando de campo alto.

En teoría del color si un compuesto se muestra como naranja (600–650 nm) implica absorción en la región del espectro azul-violeta (400–450 nm) (Ribas Gispert, 2008, p. 274). Esta última región es considerada de alta energía por su baja longitud de onda, y es capaz de alcanzar el valor determinado por el parámetro Δ_0 para la excitación del Ag³⁺ y que así el DPA tome el color naranja característico. Por tanto, es correcto utilizar el color del complejo de transición como indicador de su síntesis y posterior síntesis con el xilitol.

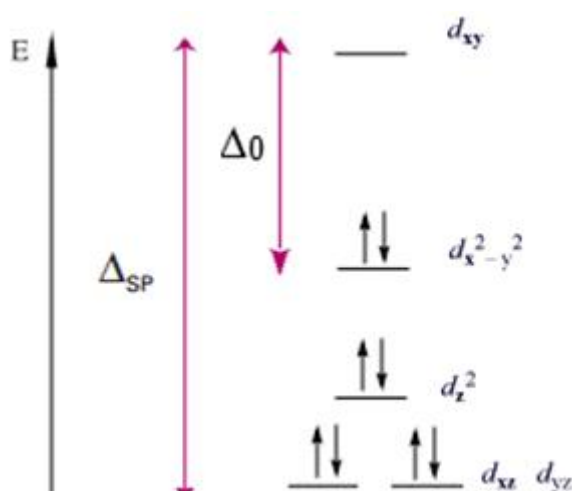


Figura 4. Parámetro de desdoblamiento del Ag³⁺ para el complejo d^8 diperiodatoargentato (III) cuadrado-planar en un campo alto. Δ_{sp} : total splitting parameter. Adaptado y modificado de Atkins (2010) y Balikungeri (1978).

Compuestos d^8 como el Ag³⁺, Rh⁺ o Pd²⁺ presentan generalmente una geometría del tipo cuadrado-planar (Atkins, Overton, Rourke, Weller, Armstrong, 2010, p. 205) como se muestra en la figura 5. El diperiodatoargentato (III) posee dos orto-peryodatos octaédricos que actúan como un ligando bidentado que secuestran y estabilizan Ag³⁺, formando un plano-cuadrado con un grupo puntual de simetría D_{4h} (figura 5). Sin embargo, en términos de entender las transiciones electrónicas que existen en el espectro UV del DPA, Balikungeri y Pelletier (1978) proponen analizar la molécula desde una perspectiva de grupo puntual de simetría dihedral D_{2h} (rectangular) la cual se ajusta mejor a los resultados experimentales (Balikungeri & Pelletier, 1978). Este grupo puntual presenta solamente 3 elementos de simetría

(excluyendo el elemento de identidad E): $3C_2$, i , y 3σ (Atkins, Overton, Rourke, Weller, Armstrong, 2010, p. 182). Que implica que 3 miembros presentan dos ejes de rotación (180°) en el cual el DPA se vuelve a su forma inicial, un centro de inversión y 3 planos de simetría respectivamente.

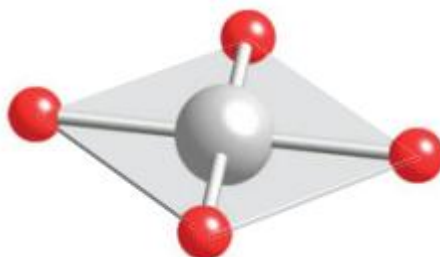


Figura 5. Complejo cuadrado-planar con simetría D_{4h} . Tomado de Atkins (2010) *et al*, pp 205.

Sin embargo, las transiciones electrónicas que sufre el DPA se deben a una transferencia de carga del tipo $L \rightarrow M$ (ligando \rightarrow metal) y no a transiciones entre los electrones de los orbitales d del Ag^{3+} , donde el HOMO es el orbital $A_g(d_{x^2-y^2})$ y el LUMO es $B_{1g}(d_{xy})$ (figura 4) (Balikungeri & Pelletier, 1978). En solución acuosa el diperiodatoargentato (III) presenta dos máximas absorciones debido a dos transiciones electrónicas características del compuesto: 382 y 258 nm (figura 7). Balikungeri y Pelletier (1978) revelan que estas 2 transiciones pueden ser atribuidas a $^1A_g \rightarrow ^1B_{2u}$ (Balikungeri & Pelletier, 1978) y asociadas exclusivamente a transferencia de carga ($L \rightarrow M$). Los oxígenos cargados de los ligandos ortoperyodatos poseen electrones no enlazantes n , los cuales tienen una energía mayor que los electrones π y σ , y que permiten *e.g.* transiciones energéticas del tipo $n \rightarrow \pi^*$ a bajas longitudes de onda. En la figura 6, se presentan las transiciones que sufren los electrones (Skoog, Holler, & Nieman, 2001, p. 369) y la diferencia de energía entre ellas. No obstante, la transición más probable dependerá de la energía de excitación a la cual se someta el sistema. Así, en este trabajo se propone que la primera transición se asocia a una transferencia del tipo $n \rightarrow \pi^*$ que va desde los electrones no enlazantes del oxígeno al orbital antienlazante del metal para una alta longitud de onda, y transiciones del tipo $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ y $\sigma \rightarrow \sigma^*$ para una baja longitud de onda. Sin embargo, serán necesarios cálculos y evidencia experimental que sustenten esta afirmación.

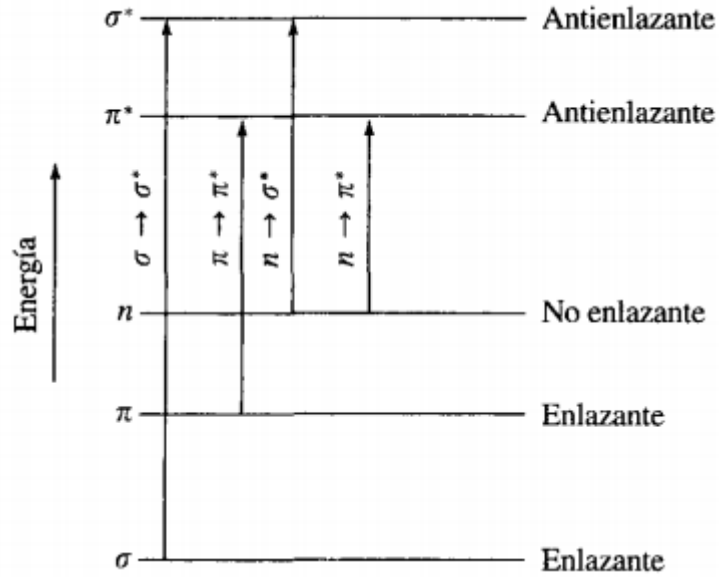


Figura 6. Niveles electrónicos de energía de los diferentes enlaces. Tomado de Skoog (2001) pp. 369.

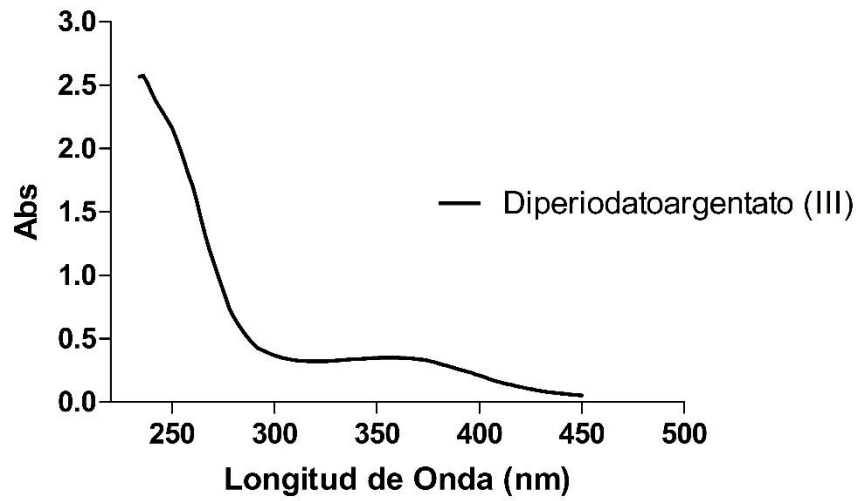


Figura 7. Espectro UV del diperiodatoargentato (III) y sus dos transiciones electrónicas.

Con los datos obtenidos del espectro UV, se realizó una derivatización que permitió obtener los puntos de mayor cambio (figura 8) y así asignar los valores de máxima absorción reportados en la tabla 1.

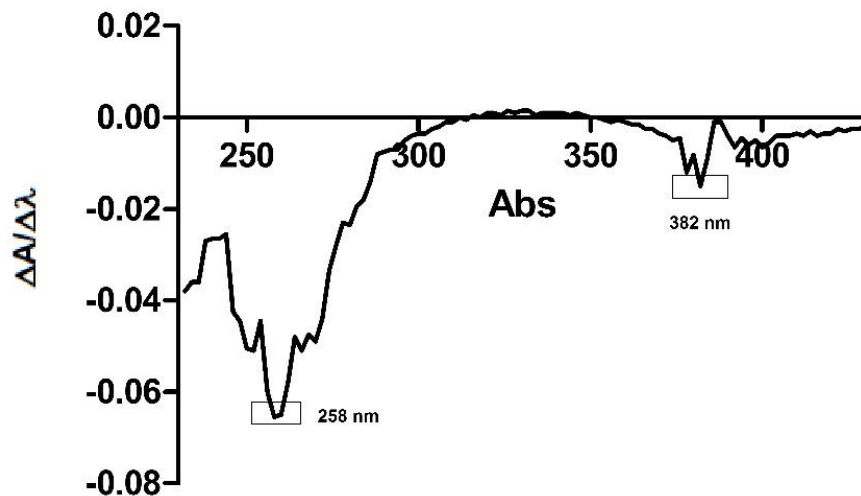


Figura 8. Primera derivada del espectro UV de diperiodatoargentato (III) mostrando los picos de mayor variación.

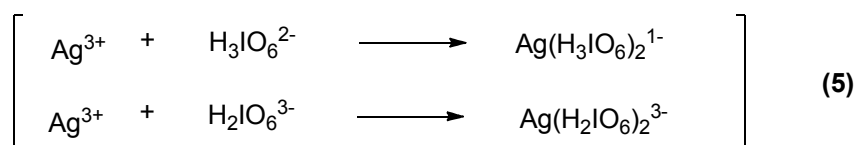
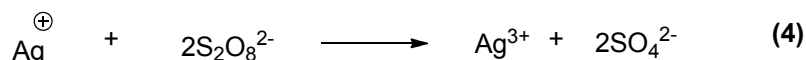
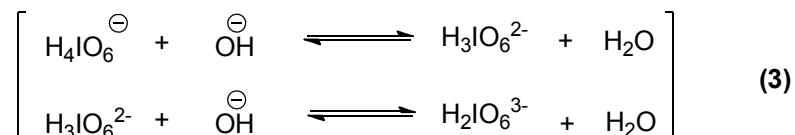
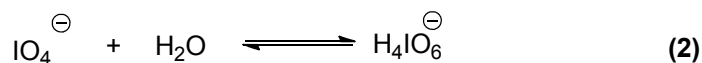
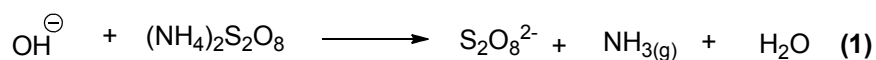
Trabajos realizados anteriormente reportan diferentes longitudes de onda a la cual se da las transiciones del DPA. En la tabla 1 se contrastan algunas absorciones reportadas por Cohen *et al* (Cohen & Atkinson, 1964), Balikungeri *et al.* (Balikungeri, Pelletier, & Monnier, 1977 y Gowda *et al* (Gowda & Nandibewoor, 2012) que muestra la proximidad de los datos obtenidos. La tercera banda que reportan sólo dos de los autores no se midió en este trabajo debido al rango de detección del equipo (230 nm) además que esta banda se asocia con una transición intra-ligando que presenta el meta-periodato a 222 nm (Buck, Singhadeja, & Rogers, 1954) que no aporta a la caracterización del DPA. Cada espectro fue tomado en 4 repeticiones y en la figura 7 se muestra el promedio teniendo agua destilada tipo I como blanco.

Tabla 1. Longitudes de onda de máxima absorción del DPA según otros reportes

Autores	Primera banda máxima (nm)	Segunda banda máxima (nm)	Tercera banda máxima (nm)
G. L. Cohen	362	255	216
A. Balikungeri	363 ± 1	252.6 ± 0.4	nr
J. I. Gowda	362	255	216
Este trabajo	382	258	nr

nr: no reportado

Las semireacciones durante la síntesis de DPA se presentan en el esquema 1. Las metodologías existentes utilizan el reactivo persulfato de *potasio*, contraíón que puede ser retirado en forma de sulfato durante cada filtración. Sin embargo, por disponibilidad se utilizó persulfato de *amonio*, y la estrategia para la eliminación se muestra en **(1)** teniendo en cuenta la volatilidad del amoniaco, además de la capacidad del grupo amonio a desprotonarse en un pH alcalino. El meta–periyodato existe en un equilibrio con el orto–periyodato en medio acuoso **(2)** pero un pH alcalino favorece la aparición de 2 especies orto–periyodatos como se muestra en **(3)**. Hasta aquí se produce *in-situ* el ligando de yodo que estabiliza a la especie activa. El persulfato es una fuente de radicales con un potencial de oxidación–reducción comparable al peróxido de hidrógeno ($E^0 = 1.78$ V), el ozono ($E^0 = 2.07$ V) e incluso superior al permanganato ($E^0 = 1.70$ V) (Huang, Couttenye, & Hoag, 2002). De aquí, su necesidad de ser utilizado como un agente oxidante que le permita a Ag pasar de un estado +1 a +3. La posterior adición de plata (en forma de nitrato) a la solución acuosa forma la especie trivalente de plata **(4)**, núcleo del compuesto de coordinación. Ya con el metal, los ligandos de yodo en solución acomplejan la plata **(5)**, producen el diperiodatoargentato (III) para posteriormente ser recristalizado con hidróxido de sodio como se menciona en la metodología.



Esquema 1. Semi-reacciones para la obtención de DPA: eliminación del amonio (1), formación de orto-peryodato (2) y su equilibrio en alkali (3), síntesis de plata (III) (4) y su posterior acomplejamiento por ligandos orto-periódicos (5).

En la figura 9 se observan las bandas características en IR del complejo de plata (III). Blinc y Hadzi (1958) reportan 3 bandas que aparecen entre 3000 a 1500 cm^{-1} y que corresponden a la presencia de protones en los ligandos (Blinč & Hadži, 1958). Bandas a 1630 cm^{-1} , 2381 cm^{-1} y 2919 cm^{-1} son características de vibraciones O–H unidos a los ligandos de yodo (Balikungeri *et al.*, 1977). Dasent y Waddington (1960) reportan en su análisis vibracional a diferentes compuestos de yodo, dos bandas entre 1163 y 1101 cm^{-1} . En la figura 7, se evidencia una banda a 1100 cm^{-1} característica de vibración del ligando. Es clave resaltar que la distinción de una vibración infrarroja entre O–H e I–O no está bien definida pero puede ser usada para identificar los ligandos. En la región dactilar con tres bandas a 730, 688 y 563 cm^{-1} aparecen las vibraciones características Ag^{3+} –O (Balikungeri *et al.*, 1977). Es posible detallar la presencia de amonio en la formación del complejo, a través de una banda delgada y de transmitancia mediana a 3423 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} característicos de la vibración simétrica N–H y un *bending* simétrico H–N–H respectivamente (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005, p. 122; Blinc & Hadži, 1958). Cabe resaltar que estas bandas también están presentes en la especie persulfato de amonio (Miller & Wilkins, 1952, p. 1280). Por tanto, se confirma la existencia de moléculas de: amonio y los ligandos orto-peryodatos en el compuesto.

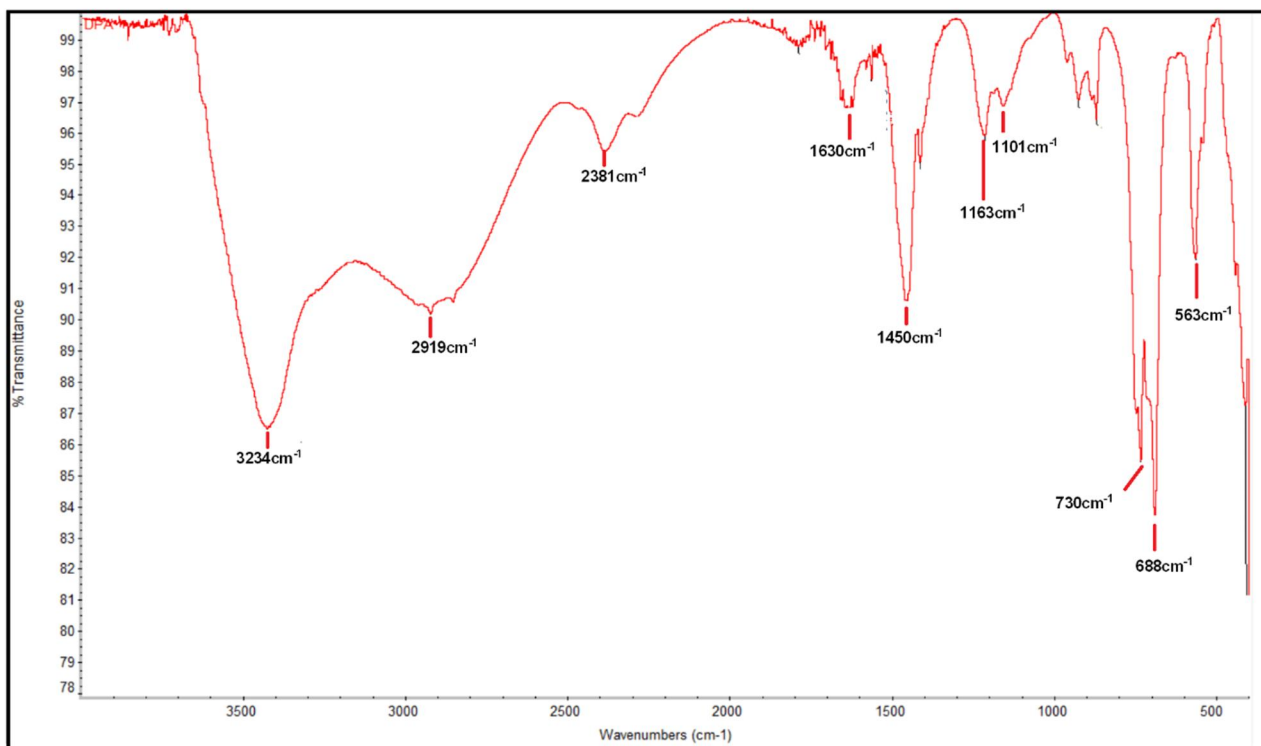
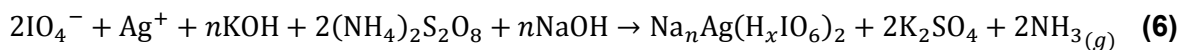


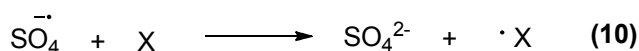
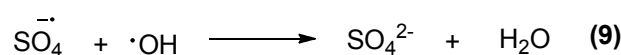
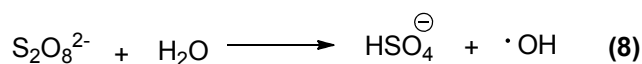
Figura 9. Espectro IR del doperiodatoargentato (III).

El rendimiento experimental promedio para los dos lotes de DPA fue de 18.8% teniendo como reactivo límite la plata (0.01602 mol AgNO_3) y la estequiometría de sólo las especies reactivas que hacen parte de la síntesis del complejo **(6)**. El porcentaje de Ag^{3+} en la muestra se determinó mediante *argentometría*: se precipitó con HCl y se cuantificó el sólido. Los resultados muestran un porcentaje de 95% de Ag^{3+} con un 5% de impurezas.



Algunos errores cometidos durante el proceso de preparación del complejo, y que se refleja en el bajo rendimiento, se relacionan directamente al proceso de purificación. Durante cada filtración llevada en un equipo de filtración de solvente, se retiraban sólidos oscuros pertenecientes a los distintos sulfatos producidos: sulfato de plata, sulfato de potasio y sulfato de sodio. El único control que permitió favorecer la formación del complejo y evitar la pérdida de moléculas de plata en forma de sulfatos fue el pH alcalino que se controló con un número n de gramos de

hidróxido de potasio y de sodio y la temperatura (4°C) que favorece la producción de sulfatos insolubles. Sin embargo, Huang *et al* (2002) reportan reacciones adversas del persulfato debido a su ruptura homolítica **(7)** y que afectan el rendimiento. Algunas de ellas como la producción de radicales hidroxilos **(8)** y su posterior reacción **(9)**, reacción con moléculas orgánicas (marcado como X) presentes en el material **(10)**; se presentan en el esquema 2 (Huang *et al.*, 2002). Así, debido al número de filtraciones realizadas junto con la reactividad del persulfato, se da un aumento en la pérdida de producto disminuyendo el rendimiento y aumentando el error asociado al proceso de síntesis.



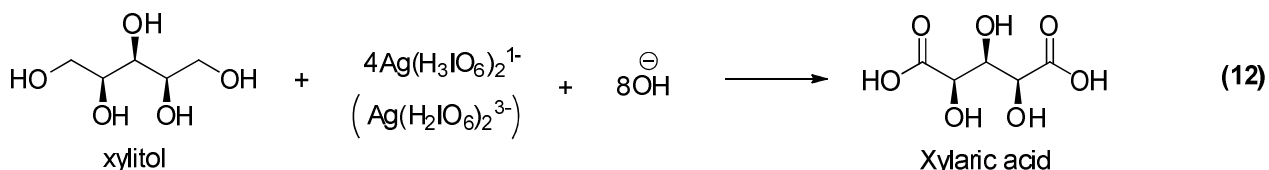
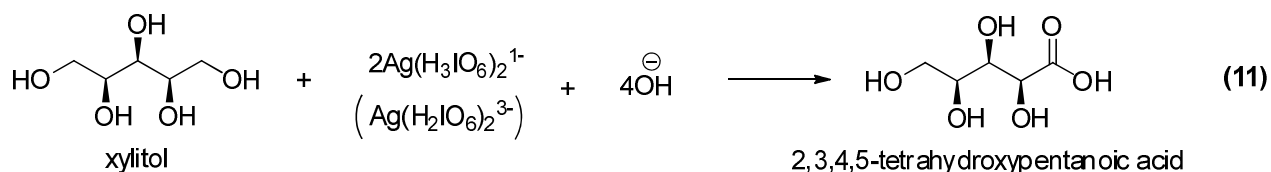
Esquema 2. Reacciones secundarias del persulfato según Huang *et al.* **X:** moléculas orgánicas.

Por otro lado, la presencia de amoníaco altera el pH actuando como un buffer. DPA es sensible a cambios en el pH debido a la inestabilidad de los ligandos bidentados que acomplejan Ag^{3+} y que sólo existen en disoluciones alcalinas. Así, amoníaco podría desplazar el equilibrio a la formación de reactivos para su posterior reacción con las especies derivadas de sulfato y pérdida de rendimiento. Y aunque la estrategia inicial mostrada en **(1)** permite retirar una gran parte de estas moléculas volátiles, no todo el amonio es retirado y se puede notar su presencia en el IR (figura 7) y por su olor característico durante el proceso experimental.

Con todo, a pesar de la presencia de amoníaco y tener al menos estas dos especies de diperiodatoargentato (III) **(5)**, el átomo reactivo que permitirá la oxidación del xilitol es Ag^{3+} , el cual se obtuvo en este trabajo con base en su espectro infrarrojo, ultra-violeta y su apariencia colorimétrica.

2.5.2 Metodología propuesta para la síntesis de AX a partir de Xyl utilizando DPA

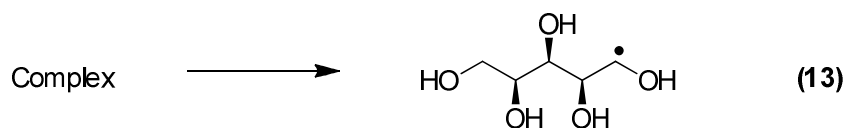
Gowda y Nandibewoor (2012) reportan la oxidación selectiva de un hidroxilo primario del xilitol usando diperiodatoargentato (III) en medio acuoso. Evalúan el efecto de modificar el pH, fuerza iónica y temperatura, en la rapidez con la que se lleva a cabo la oxidación. Además, plantean un posible mecanismo basado en la propiedad electrónica del DPA a través de espectroscopía ultravioleta–visible (Gowda & Nandibewoor, 2012). Este estudio brinda el soporte y la información necesaria para obtener ácido xilárico (figura 2), además de la estequiometría y los parámetros para favorecer la producción del derivado. La estequiometría reportada por Gowda permite la obtención de un ácido carboxílico **(11)**, mientras que como se propone en este trabajo, utilizar las mismas condiciones y doblando la relación DPA:Xyl (4:1) permitirá obtener ácido xilárico **(12)** en el medio de reacción.



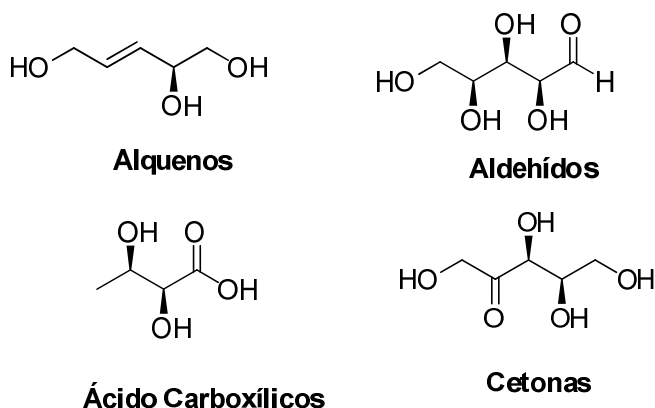
Esquema 3. Síntesis a partir de xilitol de un derivado: monocarboxílico propuesto por Gowda J. **(11)** y dicarboxílico propuesto en este trabajo **(12)**.

En el mecanismo de reacción que propone Gowda junto con las constantes cinéticas de cada paso, se observa que el paso lento de la reacción se da durante la generación de una especie radical de xilitol **(13)** que posteriormente se oxida para producir el ácido carboxílico. Debido a que el paso lento determina la velocidad global de la reacción, los parámetros temperatura, pH y fuerza iónica fueron escogidos (308K, 12.60 y 0.06M respectivamente) basándose únicamente en ese paso con el fin de optimizar y favorecer la reacción. *Complex* es un estado de

transición donde el Ag^{3+} retira un electrón de uno de los carbonos primarios del xilitol.



En general, mayor cantidad de pasos de reacción supone una pérdida considerable de rendimiento: la oxidación, esterificación y separación juntas aportan al aumento del error. Anteriormente, Lombo (2016) reportó la generación de diferentes productos como resultado de la oxidación del xilitol con TEMPO/ NaClO (Lombo Dorado, 2016). Ácidos, aldehídos, alquenos, cetonas y productos de cadena corta (esquema 4) se producen en diferentes proporciones, consumiendo reactivos y disminuyendo la producción de ácido xilárico. Su polaridad similar permite una interacción con el 1-butanol, impidiendo que los ácidos carboxílicos se esterifiquen y puedan ser retirados. Incluso, ácidos carboxílicos diferentes al de interés, pueden ser esterificados.



Esquema 4. Algunos productos secundarios de oxidación del xilitol y de similar polaridad: alquenos, aldehídos, ácidos de cadena corta o cetonas.

No obstante, es una estrategia plausible y tentativa que podría generar una vía diferente para sintetizar el AX, el cual se espera tenga propiedades biodegradables y biocompatibles y así se pueda generar estudios poliméricos sobre él.

2.6 Conclusiones

Se sintetizó un derivado de diperiodatoargentato (III) obteniendo un rendimiento estequiométrico de 18.8%. El espectro UV revela dos bandas a 382 y 258 nm características del complejo de transición, mientras el IR revela tres bandas vibracionales del enlace de coordinación $\text{Ag}^{3+}\text{-O}$ a 730, 688 y 563 cm^{-1} , una banda a 1100 cm^{-1} para los ligandos orto-peryodatos y dos bandas a 3423 y 1450 cm^{-1} para la molécula de amonio. Por último, se propuso una metodología general que involucró la especie sintetizada de DPA para la oxidación selectiva de xilitol y así obtener un derivado de ácido xilárico.

2.7 Recomendaciones

Obtener caracterizado mediante espectroscopia infrarroja, RMN y masas el producto de oxidación entre el xilitol y el diperiodatoargentato (III). Para que, posteriormente se realice una polimerización por condensación variando el alcohol para obtener diferentes materiales poliméricos, junto con las respectivas propiedades de biodegradabilidad y biocompatibilidad. Dicho material permitiría una futura valorización de la caña y así un aporte económico a la región del Valle del Cauca.

2.8 Referencias

- Atkins, Overton, Rourke, Weller, Armstrong, H. (2010). *Inorganic Chemistry* (5th Ed, Vol. 245). New York: W.H. Freeman and Company.
- Balikungeri, A., & Pelletier, M. (1978). Electronic spectra of bis(dihydrogen tellurato) and bis(hydrogen periodato) complexes of copper(III), silver(III) and gold(III). *Inorganica Chimica Acta*, 29, 141–148. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)89639-5](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)89639-5)
- Balikungeri, A., Pelletier, M., & Monnier, D. (1977). Contribution to the study of the complexes bis(dihydrogen tellurato)cuprate(III) and argentate(III), bis(hydrogen periodato)cuprate(III) and argentate(III). *Inorganica Chimica Acta*, 22, 7–14. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)90890-9](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)90890-9)
- Blinc, R., & Hadži, D. (1958). The infra-red spectra of some ferroelectric compounds with short hydrogen bonds. *Molecular Physics*, 1(4), 391–405. <https://doi.org/10.1080/00268975800100461>
- Buck, R. P., Singhadeja, S., & Rogers, L. B. (1954). Ultraviolet Absorption Spectra of Some Inorganic Ions in Aqueous Solutions. *Analytical Chemistry*, 26(7), 1240–1242. <https://doi.org/10.1021/ac60091a051>
- Chen, X., Jiang, Z. H., Chen, S., & Qin, W. (2010). Microbial and bioconversion production of D-xylitol and its detection and application. *International Journal of Biological Sciences*. <https://doi.org/10.7150/ijbs.6.834>
- Cohen, G. L., & Atkinson, G. (1964). The Chemistry of Argentic Oxide. The Formation of a Silver(III) Complex with Periodate in Basic Solution. *Inorganic Chemistry*, 3(12), 1741–1743. <https://doi.org/10.1021/ic50022a018>
- Delgado Córdoba, L. M. (2015). *Obtención de materiales poliméricos derivados del ácido aconítico*. Universidad Icesi.
- Fleche, G. (1962). Process for the manufacture of xylaric acid and uses thereof. Retrieved from <https://www.google.com/patents/US5731467>
- Gowda, J. I., & Nandibewoor, S. T. (2012). Mechanism of oxidation of xylitol by a new oxidant, diperiodatoargentate (III), in aqueous alkaline medium. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 42(8), 1183–1191. <https://doi.org/10.1080/15533174.2012.684261>
- Huang, K. C., Couttenye, R. A., & Hoag, G. E. (2002). Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE). *Chemosphere*, 49(4),

413–420. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00330-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00330-2)

- Ikeuchi, T., Azuma, M., Kato, J., & Ooshima, H. (1999). Screening of microorganisms for xylitol production and fermentation behavior in high concentrations of xylose. *Biomass and Bioenergy*, 16(5), 333–339. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(99\)00005-7](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(99)00005-7)
- Kumar, A., & Kumar, P. (1999). Kinetics and mechanism of oxidation of nitrilotriacetic acid by diperiodatoargentate(III). *Journal of Physical Organic Chemistry*, 12(2), 79–85. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1395\(199902\)12:2<79::AID-POC86>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1395(199902)12:2<79::AID-POC86>3.0.CO;2-J)
- Kumar, A., Kumar, P., & Ramamurthy, P. (1999). Kinetics of oxidation of glycine and related substrates by diperiodatoargentate (III). *Polyhedron*, 18(6), 773–780. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(98\)00352-0](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(98)00352-0)
- Kumar, A., Vaishali, & Ramamurthy, P. (2000). Kinetics and mechanism of oxidation of ethylenediamine and related compounds by diperiodatoargentate (III) ion. *International Journal of Chemical Kinetics*, 32(5), 286–293. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4601\(2000\)32:5<286::AID-KIN4>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4601(2000)32:5<286::AID-KIN4>3.0.CO;2-E)
- Lombo Dorado, C. A. (2016). *Obtención de un monómero a partir del xilitol con aplicaciones en la síntesis de poliésteres lineales*. Universidad Icesi.
- Lourenço, A. S., Sanches, F. A. C., Magalhães, R. R., Costa, D. J. E., Ribeiro, W. F., Bichinho, K. M., ... Araújo, M. C. U. (2014). Electrochemical oxidation and electroanalytical determination of xylitol at a boron-doped diamond electrode. *Talanta*, 119, 509–516. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.11.030>
- Mäkinen, K. K. (1979). Xylitol and oral health. *Advances in Food Research*, 25, 137–158. [https://doi.org/10.1016/S0065-2628\(08\)60236-0](https://doi.org/10.1016/S0065-2628(08)60236-0)
- Marko, A. D., Giles, Y., Tsukazaki, M., Brown, T., & Urch, M. (1996). Copper-Catalyzed Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones: An Efficient, Aerobic Alternative. *Science (New York, N.Y.)*, 274(5295), 2044–6. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)81448-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)81448-9)
- Matos, J. P. F., Proença, L. F. A., Lopes, M. I. S., Fonseca, I. T. E., Rodes, A., & Aldaz, A. (2007). Electrooxidation of xylitol on platinum single crystal electrodes: A voltammetric and in situ FTIRS study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 609(1), 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2007.06.005>
- Matos, J. P. F., Proença, L., Lopes, M. I. S., & Fonseca, I. T. E. (2004). The

- electrochemical oxidation of xylitol on Pt (111) in acid medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 571(1), 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.04.016>
- Matsuoka, K., Inaba, M., Iriyama, Y., Abe, T., Ogumi, Z., & Matsuoka, M. (2002). Anodic Oxidation of Polyhydric Alcohols on a Pt Electrode in Alkaline Solution. *Fuel Cells*, 2(1), 35–39. [https://doi.org/10.1002/1615-6854\(20020815\)2:1<35::AID-FUCE35>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/1615-6854(20020815)2:1<35::AID-FUCE35>3.0.CO;2-2)
- Miller, F. A., & Wilkins, C. H. (1952). Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions. *Analytical Chemistry*, 24(8), 1253–1294. <https://doi.org/10.1021/ac60068a007>
- Montoya, G., Londono, J., Cortes, P., & Izquierdo, O. (2014). Quantitation of *trans*-Aconitic Acid in Different Stages of the Sugar-Manufacturing Process. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(33), 8314–8318. <https://doi.org/10.1021/jf5008874>
- Rafiqul, I. S. M., & Sakinah, A. M. M. (2013). Processes for the Production of Xylitol—A Review. *Food Reviews International*, 29(2), 127–156. <https://doi.org/10.1080/87559129.2012.714434>
- Rehman, S., Nadeem, M., Ahmad, F., & Mushtaq, Z. (2013). Biotechnological Production of Xylitol from Banana Peel and Its Impact on Physicochemical Properties of Rusks. *J. Agr. Sci. Tech*, 15, 747–756. Retrieved from http://jast.modares.ac.ir/article_4992_28a9fd88afba5d9a48862919b68cab2d.pdf
- Ribas Gispert, J. (2008). *Coordination chemistry*. Wiley-VCH.
- Silverstein, R. M. (Robert M., Webster, F. X., & Kiemle, D. J. (2005). *Spectrometric identification of organic compounds* (7th ed.). John Wiley & Sons, Inc.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. (2001). *Principios de Análisis Instrumental*.
- Vallejos, M. E., Chade, M., Mereles, E. B., Bengoechea, D. I., Brizuela, J. G., Felissia, F. E., & Area, M. C. (2016). Strategies of detoxification and fermentation for biotechnological production of xylitol from sugarcane bagasse. *Industrial Crops and Products*, 91, 161–169. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.07.007>
- Venkatasubramanian, N., & Thiagarajan, V. (1969). Mechanism of oxidation of alcohols with N-bromo succinimide. *Canadian Journal of ...*, 47(4), 694–697. <https://doi.org/10.1139/v69-108>

- Wang, S., Li, Q. S., Li, Z., & Su, M. G. (2007). Solubility of xylitol in ethanol, acetone, N,N-dimethylformamide, 1-butanol, 1-pentanol, toluene, 2-propanol, and water. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 52(1), 186–188. <https://doi.org/10.1021/je060348v>
- Zhao, M., Li, J., Song, Z., Desmond, R., Tschaen, D. M., Grabowski, E. J. J., & Reider, P. J. (1998). A novel chromium trioxide catalyzed oxidation of primary alcohols to the carboxylic acids. *Tetrahedron Letters*, 39(30), 5323–5326. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(98\)00987-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(98)00987-3)